

## STN Karlsruhe

L5 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
ACCESSION NUMBER: 1998-363624 [32] WPIDS  
DOC. NO. CPI: C1998-111924  
TITLE: Production of aqueous polymer dispersions and  
re-dispersible powders for use, e.g. as binders - by  
including crotonic or acrylic acid in the vinyl ester  
and/or vinyl chloride emulsion polymerisation mixture and  
using a dextrin protective colloid.  
DERWENT CLASS: A14 F06 G02 G03 L02  
INVENTOR(S): ADLER, K; ECK, H; HOPF, H  
PATENT ASSIGNEE(S): (WACK) WACKER CHEM GMBH  
COUNTRY COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 19654152	A1	19980625	(199832)*		12	C08F002-20<--	

## APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 19654152	A1	DE 1996-1054152	19961223

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1996-19654152 19961223

## INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C08F002-20  
SECONDARY: C08F218-04; C09D005-34; C09D127-06; C09D131-02;  
C09J127-06; C09J131-02; D06M015-248; D06M015-327

## BASIC ABSTRACT:

DE 19654152 A UPAB: 19980812

The novel features in the production of aqueous polymer dispersions by radical emulsion polymerisation of (by wt.) (i) 0-99.9% vinyl ester(s) of 1-18C alkyl carboxylic acid(s), (ii) 0-85% vinyl chloride and (iii) 0-70% mono- or poly-ethylenically unsaturated monomer(s) in presence of at least 4% (based on monomer weight) of a dextrin protective colloid are that (A) the protective colloid is roast dextrin and (B) (i) 0.1-8% crotonic acid is copolymerised when the vinyl ester content is greater than 50 wt.% and the vinyl chloride content is less than 20 wt.% or (ii) 0.1-8% acrylic acid is copolymerised when the vinyl chloride content is 20 wt.% or more. Also claimed is production of water-redispersible dispersion powders by spray-drying of dispersions made as above.

USE - Claimed uses of the dispersions and powders are as binders for use in coatings, adhesives, textiles, paper, dyes or building uses such as plaster, foundation or pavement surfaces, fillers or jointing mortars.

ADVANTAGE - Only minimal drying is required to produce the powders which show good flow properties without the need for anti-blocking additives. Further, the dispersions have low viscosity, good uniformity and an average particle size of at least 250 nm.

Dwg.0/0

FILE SEGMENT: CPI  
FIELD AVAILABILITY: AB  
MANUAL CODES: CPI: A04-E03A; A04-F04; A04-F09; A07-B02; A08-S06;  
A10-B03; A12-S09; F03-E01; F05-A06B; G02-A02C4;  
G02-A02D3; G02-A05C; G03-B02D1; G03-B02D2; L02-D14F

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 54 152 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 196 54 152.2  
⑳ Anmeldetag: 23. 12. 96  
㉑ Offenlegungstag: 25. 6. 98

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 2/20**  
C 08 F 218/04  
C 09 J 131/02  
C 09 J 127/06  
C 09 D 5/34  
C 09 D 131/02  
C 09 D 127/06  
D 06 M 15/327  
D 06 M 15/248

**DE 196 54 152 A 1**

// (C08F 214/06, 218:04)C08F 220:06, 220:04,230:08, 220:52

⑦① Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Franke, E., Dr., 81737 München

⑦② Erfinder:  
Eck, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 83646 Bad Tölz, DE;  
Adler, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen,  
DE; Hopf, Heinrich, 84489 Burghausen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Dextrin-stabilisierten Polymer-Dispersionen und -Dispersionspulvern

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von Polymerisaten von Vinylestern- und/oder Vinylchlorid durch radikalische Emulsionspolymerisation von  
a) 0 bis 99,9 Gew.-%, eines oder mehrerer Vinylester,  
b) 0 bis 85 Gew.-% Vinylchlorid,  
c) 0 bis 70 Gew.-%, weiteren einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren,  
in Gegenwart von mindestens 4 Gew.-%, eines oder mehrerer Schutzkolloide aus der Gruppe der Dextrine, dadurch gekennzeichnet, daß  
d) 0,1 bis 8,0 Gew.-% Crotonsäure copolymerisiert werden, falls der Vinylester-Gehalt über 50 Gew.-% beträgt und der Vinylchlorid-Gehalt < 20 Gew.-% beträgt, oder 0,1 bis 8,0 Gew.-% Acrylsäure copolymerisiert werden, wenn der Vinylchlorid-Gehalt ≥ 20 Gew.-% beträgt, und als Schutzkolloid Röstdextrine eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern durch Sprühtrocknung der wäßrigen Dispersionen.

**DE 196 54 152 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dextrin-stabilisierten Polymer-Dispersionen und -Dispersionspulvern von Polymerisaten von Vinylestern und/oder Vinylchlorid, sowie die Verwendung der damit erhältlichen Dispersionen und Dispersionspulver.

Die Verwendung von Stärke(derivaten) als Schutzkolloid bei der Herstellung von Polymerdispersionen und redispergierbaren Pulvern ist bekannt.

Aus der DE-A 39 22 784 ist ein Verfahren zur Herstellung dextrinhaltiger Polymerisatdispersionen auf der Basis von Dien-Homopolymerisaten oder Dien/Vinylaromat-Copolymerisaten bekannt, wobei die Polymerisate in Gegenwart von Dextrinen hergestellt wurden, mit einem überwiegenden Anteil an Dextrinen mit einem Molekulargewicht  $> 5000$ . Nachteilig ist, daß dabei Dispersionen mit sehr niedrigen Teilchengrößen erhalten werden, zu deren Stabilisierung naturgemäß höhere Mengen an Emulgatoren und Dextrinen nötig sind.

Die EP-A 276770 betrifft die Herstellung von Leimungsmitteln auf der Basis von wäßrigen Dispersionen von Acrylnitril/Acrylat-Copolymeren, welche durch Polymerisation in Gegenwart von abgebauten Stärken mit definierter Viskosität erhalten wurden. Nachteilig ist, daß Acrylnitril sehr toxisch ist und Dispersionen mit sehr niedriger Teilchengröße erhalten werden.

Die EP-A 134449 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffdispersionen, bei dem als Schutzkolloid eine wasserlösliche bzw. in Wasser quellbare, höchstens 30 Gew.-% Amylose enthaltende Stärke und/oder eine durch Hydrolyse abgebaute Stärke in Mengen von mindestens 0.6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, verwendet wird und bei dem die Polymerisation in Abwesenheit von Emulgatoren erfolgt. Aufgrund der Copolymerisation der Vinylacetat-Polymerisate mit Acrylsäure werden Dispersionen mit hohem Naßrückstand und Pulver mit schlechter Redispergierbarkeit erhalten.

Die EP-A 134451 zeigt, daß die in der EP 134449 beschriebenen Kunststoffdispersionen zwar als Ausgangsmaterial für redispergierbare Pulver geeignet sind. Allerdings reicht die Redispergierbarkeit dieser Produkte aus den obengenannten Gründen für viele Anwendungsgebiete nicht aus.

Aus der EP-A 334515 sind wäßrige Polymerdispersionen von Polyacrylaten bekannt, welche in Gegenwart von Dextrinen hergestellt wurden, wobei deren Molekulargewicht zu einem Anteil  $> 70\%$  im Bereich 1000 bis 25 000 liegen muß.

In der EP-A 536597 (US-A 5358998) werden Polymerisationsdispersionen und daraus hergestellte, redispergierbare Pulver beansprucht, die wenigstens ein durch Hydrolyse in wäßriger Phase erhältliches Stärkeabbauprodukt enthalten, das ein  $M_w$  von 2500–25 000 aufweist. Diese Publikation verweist darauf, daß Röstdextrine keine hinsichtlich ihrer dynamischen Viskosität langzeitstabile, wäßrige Dispersionen ergeben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionspulvern auf Vinylester- und gegebenenfalls Vinylchlorid-Basis auszuarbeiten, wobei die Pulver mit möglichst geringem Trocknungsaufwand zugänglich sein sollten und gegebenenfalls auch ohne Zusatz von Antiblockmittel gut rieselfähig und blockstabil sein sollten. Es bestand somit eine weitere Aufgabe darin, Dispersionen auf Vinylesterbasis, gegebenenfalls Vinylchloridbasis, zur Verfügung zu stellen, welche vernachlässigbaren Naßrückstand, vernachlässigbare Stüppenzahl, niedere Viskosität und eine mittlere Teilchengröße von mindestens 250 nm zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von Polymerisaten von Vinylestern und/oder Vinylchlorid durch radikalische Emulsionspolymerisation von

a) 0 bis 99.9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Vinylester von verzweigten oder unverzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen,

b) 0 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Vinylchlorid,

c) 0 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, weiteren einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren,

in Gegenwart von mindestens 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Schutzkolloide aus der Gruppe der Dextrine, dadurch gekennzeichnet, daß

d) 0.1 bis 8.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Crotonsäure copolymerisiert werden, falls der Vinylester-Gehalt über 50 Gew.-% beträgt und der Vinylchlorid-Gehalt  $< 20$  Gew.-% beträgt, oder 0.1 bis 8.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Acrylsäure copolymerisiert werden, wenn der Vinylchlorid-Gehalt  $\geq 20$  Gew.-% beträgt,

und als Schutzkolloid Röstdextrine eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispergierbaren Dispersionspulvern auf der Basis von Polymerisaten von Vinylestern und/oder Vinylchlorid durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Dispersion von Polymerisaten von Vinylestern und/oder Vinylchlorid erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation von

a) 0 bis 99.9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Vinylester von verzweigten oder unverzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen,

b) 0 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Vinylchlorid,

c) 0 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, weiteren einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren, und

d) 0.1 bis 8.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Crotonsäure, falls der Vinylester-Gehalt über 50 Gew.-% beträgt und der Vinylchlorid-Gehalt  $< 20$  Gew.-% beträgt, oder 0.1 bis 8.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Acrylsäure, wenn der Vinylchlorid-Gehalt  $\geq 20$  Gew.-% beträgt, in Gegenwart von mindestens 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Schutzkolloide

aus der Gruppe der Röstdextrine.

Bevorzugte Vinylester-Comonomere a) sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl-laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat, Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 C-Atomen (VeoVa9®) oder Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 10 C-Atomen (VeoVa10®) und Methylnorbornan-carbonsäure-Vinylester. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Bevorzugte Comonomere c) sind Acrylsäureester oder Methacrylsäureester, Olefine, Vinylaromaten. Beispiele hierfür sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl-(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und Dodecyl(meth)acrylat. Weitere Beispiele für bevorzugte Comonomere c) sind Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Styrol, Vinyltoluol, Methylstyrol. Geeignete Comonomere c) sind auch die Mono- und Diester von Fumarsäure und Maleinsäure sowie Fumarsäure und Maleinsäure.

Besonders bevorzugt als Comonomere c) sind Methylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylen und Styrol.

Gegebenenfalls können als Comonomere c) 0.05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, Hilfsmonomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamide, vorzugsweise Acrylamid; aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren bzw. deren Salze, z. B. Vinylsulfonsäure, copolymerisiert werden. Gegebenenfalls können als Comonomere c) auch 0.05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomergemisches, an vor- oder nachvernetzenden Comonomeren, eingesetzt werden. Beispiele für vorvernetzende Comonomere c) sind mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomere wie Divinyladipat, Diallylmaleat, Alkylmethacrylat oder Triallylcyanurat. Beispiele für nachvernetzende Comonomere sind Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolphosphoryl-ether (MAGME), N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate; Alkylether wie der Isobutylether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids oder des N-Methylolallylcarbamats.

Als Comonomere c) können gegebenenfalls auch noch 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, von ethylenisch ungesättigten Siliciumverbindungen verwendet werden. Geeignete ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen sind gamma-Acryl- bzw. gamma-Methacryloxypropyl-tri(alkoxy)silane und Vinyltrialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen z. B. Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Am meisten bevorzugt werden Vinyltrimethoxy- und Vinyltriethoxysilan, gamma-Methacryloxypropyltriethoxysilan, sowie Vinylmethyldiisopropoxysilan, Vinylmethyl-di-n-butoxy-silan, Vinylmethyl-di-cyclohexyloxy-silan, Vinylmethyl-di-(2-methoxy-isopropoxy)-silan.

Die Comonomeren d), Crotonsäure oder Acrylsäure, werden vorzugsweise zu 0.5 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren eingesetzt.

Bevorzugt werden Comonomergemische zur Polymerisation eingesetzt, welche neben dem Comonomer d) als Comonomere a) noch 30 bis 99.9 Gew.-% Vinylacetat, gegebenenfalls im Gemisch mit 1 bis 30 Gew.-% weiteren Vinylestern, gegebenenfalls mit 1 bis 50 Gew.-% Ethylen und/oder 10 bis 50 Gew.-% Vinylchlorid und/oder 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäureester enthalten.

Bevorzugt werden auch Comonomergemische zur Polymerisation eingesetzt, welche 10 bis 85 Gew.-% Vinylchlorid und 1 bis 50 Gew.-% Ethylen und gegebenenfalls noch 1 bis 50 Gew.-% Vinylester enthalten.

Besonders bevorzugt werden Comonomergemische zur Polymerisation eingesetzt, welche neben dem Comonomer d) noch folgende Comonomere enthalten:

Vinylacetat;

Vinylacetat und Ethylen mit einem Ethylenanteil von 5 bis 50 Gew.-%;

Vinylacetat und 1 bis 30 Gew.-% Vinylacrylat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 9 bis 10 C-Atomen (VeoVa9® oder VeoVa10®) und 5 bis 40 Gew.-% Ethylen;

Vinylacetat und 1 bis 30 Gew.-% Vinylacrylat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 9 bis 10 C-Atomen (VeoVa9® oder VeoVa10®);

Vinylacetat und 1 bis 30 Gew.-% Ethylen sowie 10 bis 50 Gew.-% Vinylchlorid;

Vinylacrylat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 9 bis 10 C-Atomen (VeoVa9® oder VeoVa10®), 1 bis 30 Gew.-% Ethylen sowie 10 bis 50 Gew.-% Vinylchlorid;

Vinylchlorid und 15 bis 50 Gew.-% Ethylen;

Vinylacetat und 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat;

Vinylacetat, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, sowie 5 bis 40 Gew.-% Ethylen.

Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei jeweils auf das Gesamtgewicht des Comonomergemisches.

Die mittlere Teilchengröße der in Wasser dispergierten Polymerisate beträgt mindestens 250 nm.

Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden Röstdextrine als Schutzkolloide, vorzugsweise in einer Menge von 4 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eingesetzt. Unter Röstdextrinen versteht man Dextrine, welche durch Erhitzen von Stärke in Gegenwart von Säure erhalten werden. Als Ausgangsstärken sind prinzipiell alle nativen Stärken wie Getreidestärken (z. B. Mais, Weizen, Hirse, Reis), Knollen- und Wurzelstärken (z. B. Kartoffel und Tapioca) oder Sagostärken geeignet. Die Röstdextrine können auch in chemisch modifizierter Form verwendet werden. Dazu zählen Esterderivate mit organischen und anorganischen Säuren, deren Anhydride oder Chloride. Erwähnt seien acetylierte und sulfatierte Röstdextrine. Dazu zählen auch Etherderivate, wobei die Veretherungen im allgemeinen mit Epoxiden, oder organischen Sulfaten oder Halogenverbindungen, durchgeführt werden. Die gebräuchlichsten sind Hydroxyalkyl-, Carboxyalkyl- und Alkylether.

Bevorzugt werden Weißdextrine und Gelbdextrine. Weißdextrine werden durch Erhitzen der nativen Stärke auf 80°C bis 110°C erhalten, während man zur Herstellung von Gelbdextrinen auf 150°C bis 170°C erhitzt. Letztere zeigen dadurch im Vergleich zu den Weißdextrinen eine stärker verzweigte Struktur. Sie sind besser kaltwasserlöslich und zeigen nach Abkühlung eine geringere Retrogradation als die Weißdextrine. Mit intensiviertem Dextrinierungsprozeß nimmt

das Molekulargewicht und der Retrogradationsgrad ab und die Kaltwasserlöslichkeit zu. Ist das Absetzen unerwünscht, kann es durch Zugabe von Borax oder Harnstoff vermieden werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Gelbdextrine besonders bevorzugt. Je nach vorgesehener Verwendung arbeitet man mit niederviskosen bis hochviskosen Typen, oder mit Mischungen. Bevorzugt werden relativ niedermolekulare Röstdextrine mit  $M_w = 2000$  bis  $30\,000$ .

Neben den Röstdextrinen können zur Polymerisation auch zusätzlich noch die üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren eingesetzt werden. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische als auch nichtionische Emulgatoren; diese sind dem Fachmann geläufig und finden sich beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV, 1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 192–208. Im allgemeinen werden 0.05 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, an Emulgator eingesetzt.

Vorzugsweise werden anionische Emulgatoren verwendet. Beispiele hierfür sind die Alkalisalze von Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten, die Alkalisalze von Alkylbenzolsulfonaten und Mono- und Di-Alkylphosphate, wobei die Verbindungen im allgemeinen jeweils 8 bis 22 C-Atome im Alkylrest aufweisen.

Die Polymerisation erfolgt mit dem Emulsionspolymerisationsverfahren. Diese wird im offenen Reaktionsgefäß oder in Druckgefäßen, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt und mit den für die Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen, zumindest teilweise wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 10 bis 200 mMol je kg des gesamten Monomergemisches eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Initiatoren eingesetzt, die sowohl wasser- als auch öllöslich sind. Beispiele hierfür sind Wasserstoffperoxid, Ketonperoxide und Alkylhydroperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid; Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril oder Azobiscyanovaleinsäure. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 10 bis 200 mMol je kg des gesamten Monomergemisches mit wasserlöslichen Reduktionsmitteln wie reduzierenden Schwefelverbindungen oder Ascorbinsäure kombiniert werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation durch Nachpolymerisation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Reduktionsmittel vervollständigt.

Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatizes, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Alle Dosierungen erfolgen vorzugsweise im Maße des Verbrauchs der jeweiligen Komponente(n). Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch in mehreren Stufen, beispielsweise zur Herstellung von Kern-Schale-Polymerisaten, durchgeführt werden.

Die Polymerisation wird bei einem pH von 2 bis 9, vorzugsweise bis 7 durchgeführt. Bei Anwesenheit von Alkoxyisilanen arbeitet man bevorzugt bei einem pH von 4.5 bis 7.5.

Zur Herstellung von Dispersionspulvern werden die Dispersionen mittels Sprühtrocknung getrocknet. Die Trocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von  $55^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $70^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$ , je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

Vor der Sprühtrocknung wird die nach der Emulsionspolymerisation erhaltene Copolymerdispersion vorzugsweise auf einen Festgehalt von 40 bis 60% eingestellt. Der Festgehalt ist abhängig von der Art und Menge weiterer Zusatzstoffe, welche bei der Trocknung zugegeben werden. Beispielsweise können der Dispersion noch weitere Mengen an Schutzkolloiden zugegeben werden. Die Gesamtmenge an Schutzkolloid vor dem Trocknungsvorgang sollte mindestens 6 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, betragen.

Im allgemeinen verwendet man als Schutzkolloid die oben beschriebenen Röstdextrine. Es können aber auch andere Schutzkolloide vor dem Trocknungsverfahren zugegeben werden. Beispiele hierfür sind Polyvinylalkohole und deren Derivate wie Vinylalkohol/Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone; andere Polysaccharide in wasserlöslicher, aus Viskositätsgründen vorzugsweise teilweise abgebauter Form wie Cellulose, Tamarind, Dextran, Alginate und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein, Sojaprotein, Gelatine; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Phenol- und Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinyl-ethermaleinsäure-Copolymere.

Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Copolymerisat, als günstig erwiesen. Flüssige Antischaummittel werden normalerweise der Dispersion vor dem Trocknen zugesetzt, feste können in die trockene Dispersionspulverzusammensetzung eingearbeitet werden.

Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Dispersionen von Polymerisaten mit niedriger Glasübergangstemperatur und einem Dextringehalt  $< 15$  Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat, kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, versetzt werden. Dies erfolgt vorzugsweise, solange das Pulver noch fein verteilt ist, beispielsweise noch im Trockengas suspendiert ist. Insbesondere wird das Antiblockmittel zumindest teilweise getrennt aber gleichzeitig mit der Dispersion in die Trocknungsvorrichtung dosiert. Beispiele für Antiblockmittel sind fein gemahlene Aluminiumsilikate, Kieselgur, kolloidales Silicagel, pyrogene Kieselsäure, Fällungskieselsäure, Micro-Silica, Leichtspat, Kaolin, Talkum, Zemente, Diatomeenerde, Magnesiumcarbonat und/oder Calciumcarbonat oder Magnesiumhydrosilicat.

Weitere, in bevorzugten Ausführungsformen enthaltene Bestandteile der Dispersionspulverzusammensetzung sind beispielsweise Farbstoffe, Füllstoffe, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel, Kondensationskatalysatoren und Vernetzern. Die Zugabe dieser Bestandteile kann vor oder auch nach der Sprühtrocknung erfolgen. Der Kondensationskatalysator, zur Beschleunigung der Vernetzung bei der Anwendung, wird nach der Sprühtrocknung zugegeben.

Die Dispersion und die Dispersionspulver können in den dafür typischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden, beispielsweise in bauchemischen Produkten in Verbindung mit anorganischen, hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Gips, Wasserglas; für die Herstellung von Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Fugen-

mörtel und Farben. Ferner als Bindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel, beispielsweise für Tapeten, oder als Bindemittel für Textilien und Papier.

Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wurde festgestellt, daß Röstdextrine als Schutzkolloide auch mit sehr niedrigen Molgewichten ( $M_w = 2000-30\,000$ ) noch gut stabilisierend wirken. Es werden somit hochprozentige Dispersionen mit vergleichsweise niedriger Viskosität zugänglich, welche sich in besonders vorteilhafter Weise zu Dispersionspulvern weiterverarbeiten lassen. Bei Bedarf können allerdings durch Verwendung von höherviskosen Dextrinen oder durch Zusatz geeigneter Verdickungsmittel auch hochviskose Dispersionen hergestellt werden.

Da Dispersionen mit höherem Festgehalt versprüht werden können, werden Pulver mit höheren Schüttgewichten zugänglich. Aus dem gleichen Grund können die Trockner mit höherer Raum-Zeit-Leistung gefahren werden und schließlich bewirkt dies auch erhebliche Energieeinsparungen, da weniger Wasser verdampft werden muß. Dispersionen mit einem relativ hohen Anteil an Dextrinen ( $> 15\%$ , bezogen auf Polymer) sind vielfach selbst ohne Zusatz von Antiblockmitteln gut rieselfähig und ausreichend blockstabil.

Mit der erfindungsgemäßen Kombination der Copolymerisation von ausgewählten und sehr spezifisch wirkenden ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in Gegenwart von Röstdextrin werden zudem Dispersionen mit erheblich reduziertem Naßrückstand erhalten, welche sich zu qualitativ hochwertigen Dispersionspulvern weiterverarbeiten lassen.

#### Allgemeine Versuchsvorschrift für die Beispiele 1-8 und die Vergleichsbeispiele 1-8

In einem mit  $N_2$  gespülten 15 l Rührautoklaven wurden entionisiertes Wasser und die in der Tabelle angegebenen Stärkederivate und gegebenenfalls Melon 15 (Alkylsulfonat-Emulgator) (siehe Tabellen), sowie 15% der flüssigen Monomeren vorgelegt. Dann wurde das Ethylen aufgedrückt und die Mischung auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt.

Zu diesem Zeitpunkt wurden die Katalysatorlösungen t-Butylhydroperoxid (2.5%-ig) und Natriumformaldehydsulfoxylat (4.3%-ig) eingefahren. Nach etwa 30' wurde mit der Monomerdosierung begonnen. Die Dosierzeit betrug 5 bis 6 h. Der pH betrug während der Polymerisation 3 bis 4 und wurde nach Reaktionsende auf ca. 6 eingestellt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Die Dispersionen wurden, soweit dies aufgrund ihrer Qualität zulässig war in einem Nubilosa-Sprühtrockner unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen unverdünnt verdüst. Die Trocknungsbedingungen waren wie folgt: Eintrittstemperatur ca.  $112^\circ\text{C}$ ; Austrittstemperatur ca.  $80^\circ\text{C}$ ; Preßluftdruck vor der 2-Stoffdüse 4 bar; Durchsatz 1.5 l/h.

Die so hergestellten Dispersionen sind in den Tabellen 3 und 4 aufgelistet.

Es wurden folgende Meßmethoden und Testverfahren zur Charakterisierung der Dispersionen und Dispersionspulver eingesetzt:

#### Viskositätsbestimmung

Die Viskosität wurde als Brookfield-Viskosität mittels eines Brookfield-Viskosimeters bei  $25^\circ\text{C}$  und bei 100 U/min bestimmt.

#### Teilchengrößen-Bestimmung

Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße erfolgte mittels Coulter-Counter (LS Particle Size Analyzer).

#### Naßrückstands-Bestimmung

Die Dispersion wurde zur Bestimmung des Naßrückstands filtriert und der Rückstand gewogen.

#### Bestimmung der Redispergierbarkeit der Dispersionspulver

Zur Bestimmung der Redispergierbarkeit wurden jeweils 50 g des Dispersionspulvers in 50 g Wasser eingerührt und das Redispergierverhalten qualitativ bestimmt.

#### Bestimmung des Absitzverhaltens der Dispersionspulver

Zur Bestimmung des Absitzverhaltens wurden jeweils 50 g des Dispersionspulvers in 50 g Wasser eingerührt, die Redispersion in eine graduierte Röhre gefüllt und das Absitzverhalten nach 1 Stunde qualitativ bestimmt.

Die Ergebnisse der Bestimmung von Viskosität, Teilchengröße, Naßrückstand der Polymerdispersionen und der Redispergierbarkeit bzw. des Absitzverhaltens der Dispersionspulver sind in Tabelle 3 und 4 zusammengefaßt.

#### Langzeit-Viskosität

Die Brookfield-Viskosität der Dispersion aus Beispiel 1 wurde nach einer Lagerzeit von 4 Wochen und 8 Wochen erneut bestimmt. Nach einer Lagerzeit von 4 Wochen blieb die Viskosität unverändert. Nach 8 Wochen Lagerung wurde ein Viskositätsanstieg um 5 mPas gemessen.

#### Anwendungstechnische Prüfungen

Die Dispersionspulver aus den Beispielen 1 und 5 sowie dem Vergleichsbeispiel 4 wurden in folgenden Rezepturen getestet:

Fugenfüller-Rezeptur I

- 498,0 Gew.-T  $\text{CaCO}_3$  (60  $\mu\text{m}$ )  
 350,0 Gew.-T  $\text{CaCO}_3$  (40  $\mu\text{m}$ )  
 5 100,0 Gew.-T Talkum  
 50,0 Gew.-T Dispersionspulver\*  
 3,0 Gew.-T Celluloseether  
 1,5 Gew.-T Konservierungsmittel  
 + 35 ml Wasser auf 100 g Trockenmischung.  
 10 \* Die Dispersionen der Polymerisate wurden in den gleichen Gewichtsanteilen (fest/fest) wie die Dispersionspulver eingesetzt. Der Wasserbedarf reduziert sich dementsprechend.

Fugenfüller-Rezeptur II

- 15 70,0 Gew.-T Alabaster-Modellgips  
 10,0 Gew.-T  $\text{CaCO}_3$  (6  $\mu\text{m}$ )  
 20,0 Gew.-T Glimmer  
 2,0 Gew.-T Dispersionspulver\*  
 0,8 Gew.-T Celluloseether  
 20 0,2 Gew.-T Umbra-Pigment  
 0,1 Gew.-T Oxydgelb  
 0,1 Gew.-T di-Kaliumhydrogenphosphat (Verzögerer)  
 + 60 ml Wasser auf 100 g Trockenmischung.  
 \* Die Dispersionen der Polymerisate wurden in den gleichen Gewichtsanteilen (fest/fest) wie die Dispersionspulver  
 25 eingesetzt. Der Wasserbedarf reduziert sich dementsprechend.

Verarbeitbarkeit

- Die Verarbeitbarkeit der aus den Dispersionen bzw. Dispersionspulver hergestellten Rezepturen wurde qualitativ nach  
 30 Sämigkeit, Stehvermögen und Klebrigkeit bewertet.

Rißbildung und Kratzhärte

- Zur Beurteilung von Rißbildung und Kratzhärte wurden mit den Rezepturen jeweils ein Keil mit einer Keillänge von  
 35 20 cm und einer Keildicke von 1 bis 10 mm gegossen.  
 Die Rißbildung wurde nach 7 Tagen Trocknung bei Normklima qualitativ bestimmt.  
 Zur Beurteilung der Kratzhärte wurde ebenfalls 7 Tage bei Normklima getrocknet und die Kratzhärte mit einem Mes-  
 ser bestimmt. Es wurde mit folgendem Bewertungsschema klassifiziert:  
 Kein Eindringen = 1, leichtes Eindringen = 2, kaum Widerstand = 3.  
 40

Mit der Fugenfüllrezeptur I wurde die Papierhaftung auf Gipskartonplatten getestet

- Dazu wurde die Rezeptur in einer Schichtdicke von ca. 2 mm auf Gipskartonplatten aufgetragen. Anschließend wurde  
 nasses Papier aufgelegt und mit einer Spatel leicht aufgedrückt bzw. eingebettet.  
 45

Die Haftung wurde qualitativ beurteilt

- Gute Haftung = (+) Teilweise Zerstörung des Papiers beim Abziehen.  
 Schlechte Haftung = (-) Keine Zerstörung des Papiers beim Abziehen.  
 50

Mit der Fugenfüllrezeptur II wurde deren Haftung auf Gipskartonplatten getestet

- Dazu wurde die Mischung mittels eines Silikonrings kreisförmig mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke  
 von 5 mm auf Gipskartonplatten gegossen. Anschließend wurde 14 Tage bei Normklima getrocknet.  
 55 Zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit wurde mit einem Heriongerät abgezogen.  
 Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Als Vergleichs-  
 beispiel 9 wurde ein herkömmliches Polyvinylalkohol-stabilisiertes Dispersionspulver auf Basis eines Vinylacetat-  
 Ethylen-Copolymers getestet.  
 60

65



Tabelle 1

(Rezeptur I)

Beispiel	1		5		V 4		V 10	
	Disp.	Pulv.	Disp.	Pulv.	Disp.	Pulv.	Pulv.	
Verarbeitung	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel	gut	10
Keilrisse	keine	Risse	keine	keine	Risse	Risse	Risse	
Kratzhärte	2	2	2	2	2	2	2	15
Papierhaftung	+	-	-	+	-	-	+	

Tabelle 2

(Rezeptur II)

Beispiel	1		5		V 4		V 10	25
	Disp.	Pulv.	Disp.	Pulv.	Disp.	Pulv.	Pulv.	
Verarbeitung	gut	gut	gut	gut	schlecht	schlecht	gut	30
Keilrisse	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	
Kratzhärte	2	2	2	2	2	2	2	
Haftzug	0.56	0.66	0.63	0.69	0.53	0.53	0.42	35
(N/mm <sup>2</sup> )								

Der Vergleich von Beispiel 1 mit Vergleichsbeispiel 4 und der Vergleich von Beispiel 2 mit Vergleichsbeispiel 5 zeigt, daß nur mit Crotonsäure copolymerisierte Polyvinylacetat-Dispersionen bzw. -Pulver geringen Naßrückstand aufweisen bzw. sehr gut redispersierbar sind. Wird Acrylsäure copolymerisiert nimmt der Naßrückstand dramatisch zu, Redispersierbarkeit und Absatz der Pulver verschlechtern sich deutlich. 40

Der Vergleich von Beispiel 1 mit Vergleichsbeispiel 8, und der Vergleich von Beispiel 5 mit Vergleichsbeispiel 6 zeigt, daß nur mit Röstextrin stabilisierte Dispersionen bzw. Pulver optimale Werte bezüglich Naßrückstand bzw. Redispersierbarkeit und Absatz zeigen. 45

Der Vergleich von Beispiel 1 mit Vergleichsbeispiel 1, und der Vergleich von Beispiel 4 mit Vergleichsbeispiel 7 zeigt, daß die vorteilhafte Wirkung der Röstextrine nur in Kombination mit Crotonsäure-stabilisierten Vinylacetat-Polymerisaten bzw. Acrylsäure-substituierten Vinylacetat/Vinylchlorid-Polymerisaten erhalten wird.

Der Vergleich von Beispiel 5 mit Vergleichsbeispiel 3 zeigt, daß die Copolymerisation mit der falschen Säuren und mit dem falschen Dextrin die Koagulation der Dispersion bedingt. Die Copolymerisation in Gegenwart von Röstextrin anstelle sauer hydrolysierten Dextrine führt zu deutlich hochwertigeren Dispersionen und Dispersionspulvern (Vergleich von Beispiel 7 mit Vergleichsbeispiel 2). 50

Mit Weißdextrinen (Beispiel 8) werden zwar qualitativ hochwertige Pulver erhalten, die Qualität der damit erhaltenen Dispersionen fällt gegenüber Gelbdextrin-stabilisierten Dispersionen aber deutlich zurück (Beispiel 5). 55

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung zeigen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen und Dispersionspulver (Beispiel 1 und 5) gegenüber herkömmlichen Pulvern (Vergleichsbeispiel 10) bzw. nicht erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen und Pulvern (Vergleichsbeispiel 4) bessere Verarbeitbarkeit und bessere mechanische Festigkeit zeigen. 60

Tabelle 3:

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Vinylacetat (g)	3370	3370	3370	1250	1250	3370	2503	1250
Vinylchlorid (g)	-	-	-	2500	2500	-	1251	2500
Ethylen (g)	785	785	785	1200	1200	1200	1090	1200
Wofabittwasser (g)	4300	4300	4300	3800	3800	4300	3600	3400
Acrylsäure (g)	-	-	-	75	75	-	75	75
Na-vinylsulfonat (g)	-	-	8.8	-	-	-	-	-
Crotonsäure (g)	44	44	29.4	-	-	44	-	-
Melon 15 (15%ig)	48	-	-	-	54.5	54.5	54.5	54.4
Stärkederivat Art	Avedex35	Avedex35	Avedex35	Avedex36	Avedex35	Avedex36	Avedex36	AvedexW50
Stärkederivat (g)	1780	1780	1780	1780	2020	2020	2020	1590

Avedex35, Avedex36 = Gelbdextrin; AvedexW50 = Weißdextrin

## Fortsetzung Tabelle 3:

## Dispersion

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Festgehalt (%)	48.2	49.1	48.7	50.2	49.1	51.3	51.9	54.4
Viskosität (mPas)	35	35	45	41.4	47.5	62	93	3625
Tg (°C)	1.4	-	-	17.1	18.6	-5	-3.9	24.4
MFT (°C)	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	21
Naßrückstand (g/kg)	0.4	0.3	1.3	0.2	1.0	2.0	1.5	-
Teilchengröße (Maxima) (µm)	0.42;1.9	0.3	0.34	0.4/1.4	0.4;1.3	0.3;1.3	0.3;1.5	1.2/7.0

## Pulver

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Redisp. d. Pulvers	sehr gut	sehr gut	sehr gut	gut	sehr gut	gut	gut	gut
Absitz d. Pulvers	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1

Tabelle 4:

Vergl.bsp. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Vinylacetat (g)	3370	2503	1250	3370	3370	1250	1250	3370
Vinylchlorid (g)	-	1251	2500	-	-	2500	2500	-
Ethylen (g)	785	1090	1200	785	785	1200	1200	1280
Wofabittwasser (g)	4300	3600	3600	4300	4300	3800	3600	4500
Acrylsäure (g)	-	75	-	75	75	75	-	-
Na-vinylsulfonat (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
Crotonsäure (g)	-	-	44	-	-	-	-	40
Melon 15 (15%ig)	-	54.4	54.4	54.4	-	54.4	-	48
Stärkederivat Art	Avedex35	Maldex15	Maldex15	Avedex35	Avedex35	Maldex15	Avedex35	Maldex15
Stärkederivat (g)	1780	2020	2020	1780	1780	2020	1780	1780

Avedex35 = Gelbdextrin; Maldex15 = durch saure Hydrolyse erhaltenes Dextrin

## Fortsetzung Tabelle 4:

## Dispersion

Vgl.bsp. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Festgehalt (%)	49.2	52.1	Ansatz	51.2	46.4	48.7	49.7	47.0
	stippig	stippig	nach			stippig		
Viskosität (mPas)	55	100	der	25	43.2	48.0	33.6	27.5
Tg (°C)	-	- 4.1	Polyme-	15.7	-1.9	17.6	16.4	-4.5
MFT (°C)	< 0	< 0	risation	12	< 0	2	1.5	< 0
Naßrückstand (g/kg)	-	19.1	koagu-	9	21.5	16.3	7.8	14.4
Teilchengröße	0.3	1.5;9.0	liert	0.4;2.8	0.4;1.4	0.2;1.9	0.2;1.3	0.4;3.5
(Maxima) (µm)					9.0	7.4		14;30;80

## Pulver

Vgl.bsp. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Redisp. d. Pulvers	mäßig	schlecht		gut	mäßig	gut	gut	mäßig
Absatz d. Pulvers	0.8	2.0		2.4	0.6	0.2	0.4	0.8

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von Polymerisaten von Vinylestern- und/oder Vinylchlorid durch radikalische Emulsionspolymerisation von
- 5 a) 0 bis 99.9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Vinylester von verzweigten oder unverzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen,  
b) 0 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Vinylchlorid,  
c) 0 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, weiteren einfach oder mehrfach ethy-
- 10 lenisch ungesättigten Monomeren,  
in Gegenwart von mindestens 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Schutzkolloide aus der Gruppe der Dextrine,  
**dadurch gekennzeichnet, daß**  
d) 0.1 bis 8.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Crotonsäure copolymerisiert werden, falls der Vinylester-Gehalt über 50 Gew.-% beträgt und der Vinylchlorid-Gehalt < 20 Gew.-% beträgt, oder 0.1 bis 8.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Acrylsäure copolymerisiert werden, wenn der Vinylchlorid-Gehalt  $\geq$  20 Gew.-% beträgt, und als Schutzkolloid Röstdextrine eingesetzt werden.
2. Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern auf der Basis von Polymerisaten von Vinylestern und/oder Vinylchlorid durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Dispersion von Polymerisaten von Vinyl-
- 20 estern und/oder Vinylchlorid erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation von  
a) 0 bis 99.9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Vinylester von verzweigten oder unverzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen,  
b) 0 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Vinylchlorid,  
c) 0 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, weiteren einfach oder mehrfach ethy-
- 25 lenisch ungesättigten Monomeren, und  
d) 0.1 bis 8.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Crotonsäure, falls der Vinylester-Gehalt über 50 Gew.-% beträgt und der Vinylchlorid-Gehalt < 20 Gew.-% beträgt, oder 0.1 bis 8.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Acrylsäure, wenn der Vinylchlorid-Gehalt  $\geq$  20 Gew.-% beträgt,  
in Gegenwart von mindestens 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Schutzkolloide aus der Gruppe der Röstdextrine.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 4 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, Weißdextrin oder Gelbdextrin eingesetzt werden.
4. Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 3 erhaltenen Dispersionen und Dispersionspulver als Bindemittel in bauchemischen Produkten wie Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Fugenmörtel und Farben.
5. Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 3 erhaltenen Dispersionen und Dispersionspulver als Bindemittel für Beschichtungsmittel und Klebmittel.
6. Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 3 erhaltenen Dispersionen und Dispersionspulver als Bindemittel für
- 40 Textilien und Papier.